

*На правах рукописи*



**ВАРАКСИН Михаил Викторович**

**НЕКАТАЛИЗИРУЕМЫЕ С–С СОЧЕТАНИЯ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ  
РЕАГЕНТОВ С АЗИНАМИ В СИНТЕЗЕ ЛИГАНДОВ**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург

2010

Работа выполнена на кафедре органической химии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

кандидат химических наук, доцент  
**Утепова Ирина Александровна**

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук, профессор  
**Бакулев Василий Алексеевич**  
(кафедра технологии органического синтеза Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина)

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
**Чижов Дмитрий Леонидович**  
(Институт органического синтеза имени И.Я. Постовского УрО РАН)

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:

Иркутский институт химии  
имени А.Е. Фаворского СО РАН

Защита состоится «20» декабря 2010 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.08 в Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина по адресу: 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28 (3 учебный корпус), аудитория Х-420.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Ваш отзыв в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, К-2, ул. Мира, 19, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ученому секретарю Совета Университета, тел. (343) 375-45-74, факс (343) 375-41-35, E-mail: [orgchem@mail.ustu.ru](mailto:orgchem@mail.ustu.ru)

Автореферат разослан «19» ноября 2010 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Т.А. Пospelова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Современный органический синтез сложен и порой непредсказуем в отношении требований, которые сегодня предъявляются к схемам получения вещества заданного строения. Сказанное в полной мере относится к дизайну структур на основе азинов.

Производные азинов представляют интерес как лиганды в синтезе металлокомплексных соединений самых разных классов. Благодаря свободным электронным парам они вступают в донорно-акцепторные взаимодействия, образуя комплексы с металлами, с заряженными и нейтральными молекулами. В то же время, будучи сопряженными  $\pi$ -системами, азины способны выполнять мостиковую функцию при передаче внутри- и межмолекулярных обменных взаимодействий.

Одной из наиболее распространенных методологий функционализации азинов как  $\pi$ -дефицитных ароматических систем является взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Примерно до середины XX века лидирующее место здесь занимали так называемые активированные нуклеофильные замещения «легко уходящих» групп, главным образом, хлора ( $S_N^{ipso} Ar$ ). С 70<sup>ых</sup> годов начинается, без преувеличения, триумфальное шествие катализируемых переходными металлами (главным образом, палладием) кросс-сочетаний, в которых в качестве субстратов используются в основном арил- и гетарилгалогениды.

Альтернативным методом функционализации  $\pi$ -дефицитных азаетероциклов являются реакции нуклеофильного замещения водорода ( $S_N^H$ ). Эти превращения, в отличие от  $S_N^{ipso}$  и кросс-сочетаний, не требуют ни нуклеофугных групп в исходном азаетероцикле, ни металлокомплексного катализа. Анализ литературных данных показал, что успешно развиваемая в последние десятилетия  $S_N^H$ -методология недостаточно распространена в дизайне некоторых классов соединений, обладающих специфическими особенностями в реакционной способности. К ним относятся, в частности, ферроцены и нитроксильные радикалы. Что касается свободных радикалов, то сведения о  $S_N^H$ -приёмах в их синтезе отсутствовали. При явных различиях в строении оба этих типа соединений проявляют заметное сходство в некоторой химической «хрупкости» (термической нестабильности, повышенной чувствительности к ряду электрофильных и радикальных реагентов, редокс-воздействиям), которая запрещает применение целого ряда реагентов и реакций или делает их ассортимент ограниченным.

---

Выражаю глубокую благодарность академику О.Н. Чупахину за постоянное участие в руководстве работой

Таким образом, исследование закономерностей  $S_N^H$ -реакций как хорошо зарекомендовавшего приёма в синтезе недоступных или малодоступных азиновых производных ферроцена и нитроксильных радикалов является актуальной задачей.

### **Цель работы**

Целью работы является разработка новых синтетических приёмов, базирующихся на методологии  $S_N^H$ , для функционализации ферроценов и нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда.

В задачи исследования вошли два основных блока:

- синтез планарно хиральных гетероциклических производных ферроцена – потенциальных катализаторов асимметрического синтеза;
- синтез лигандов на основе азинилнитроксидов, их координационных соединений с парамагнитными ионами металлов; изучение структуры и свойств гетероспиновых металлокомплексов.

### **Научная новизна**

Впервые была осуществлена реакция ферроцениллития с *N*-оксидами азинов, оптимизированы выходы продуктов. Получен широкий ряд неизвестных ранее гетарилферроценов, содержащих в своей структуре *N*-оксидный фрагмент, а также их дезоксигенированных аналогов.

Проведен диастереоселективный синтез планарно хиральных оксазолинилферроценов. Получены оптически активные 1,2-дизамещенные азинилферроцены – потенциальные катализаторы реакций асимметрического синтеза.

Впервые  $S_N^H$ -методология была применена в химии нитронилнитроксильных радикалов: исследована реакция литийпроизводного 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила с разнообразными азин-*N*-оксидами, а также с неактивированными 1,2,4-триазидами. Синтезированы неизвестные ранее стабильные азинилсодержащие нитроксильные радикалы. Впервые был получен бирадикал, содержащий в своей структуре два парамагнитных заместителя у соседних С-атомов.

Показано, что синтетический подход «от сложного к простому» может быть использован в химии имидазолиновых радикалов. Так, впервые в результате реакции литийнитронилнитроксида с *N*-оксидом пиридазина был получен недоступный ранее енин-замещенный нитроксил, изучены его химические, физико-химические, магнитные свойства.

При исследовании реакции комплексообразования гетарилсодержащих нитроксильных лигандов с гексафторацетилацетонатом меди (II) ( $Cu(hfac)_2$ ) получены неизвестные ранее магнитно-активные координационные соединения различного строения и состава. Стали доступны трехъядерные  $Cu(II)$ -комплексы с неизвестным ранее типом структурной

организации. Для синтезированных металлокомплексов проведены магнетохимические измерения.

### **Практическая ценность**

Разработаны эффективные методы синтеза лигандов на базе гетарилпроизводных ферроцена и нитроксилов. Полученные планарно хиральные гетероциклические ферроцены являются потенциальными каталитическими реагентами для асимметрического синтеза. На основе гетероароматических производных нитронилнитроксильных радикалов синтезированы гетероспиновые комплексные соединения с Cu(II), исследованы их магнитные свойства. Соединения такого типа имеют перспективу использования в качестве рабочих элементов квантовых компьютеров, логических устройств, в системах записи информации и магнитной визуализации.

### **Публикации и апробация работы**

Основные материалы диссертации опубликованы в 4 статьях. Результаты работы представлены и обсуждены с опубликованием тезисов в рамках Молодежной научной школы-конференции по органической химии (Звенигород, 2006; Екатеринбург, 2008); Международного симпозиума «Нуклеофильное замещение водорода в ароматических системах и родственные реакции» (XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 2007); XXIII Европейского симпозиума по гетероциклической химии (Антверпен, 2008); Международной конференции «High-spin molecules and molecular magnets» (Екатеринбург, 2008; Н. Новгород, 2010), XVI Европейского симпозиума по органической химии (Прага, 2009); VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Казань, 2009); Международного симпозиума «Advanced science in organic chemistry» (Ялта, 2010); IV Российско-японского симпозиума «Open shell compounds and molecular spin devices» (Н. Новгород, 2010).

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00756\_а), Совета по грантам Президента Российской Федерации (программа государственной поддержки ведущих научных школ, грант НШ-65261.2010.3), Уральского научно-образовательного центра «Перспективные материалы» (грант CRDF REC 005).

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (190 ссылок). Работа изложена на 130 страницах, содержит 65 рисунков, 6 таблиц и 49 схем.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Литературный обзор «Литийпроизводные ферроцена и нитронилнитроксила в синтезе лигандов»

Литературный обзор включает данные по получению и практическому применению функционально замещенных производных таких классов соединений, как ферроцены и свободные нитронилнитроксильные радикалы. Основной синтетический приём, представленный в обзоре, базируется на реакциях кросс-сочетания металлоорганических соединений с разнообразными электрофильными реагентами.

### 2. Обсуждение результатов

Синтез гетарилзамещенных производных ферроцена и нитроксильных радикалов основан на прямой C–C функционализации азинов с помощью литийпроизводных ферроцена и нитроксильного радикала как нуклеофильных реагентов.

#### 2.1. $S_N^H$ -Реакции литийпроизводных ферроцена с азинами

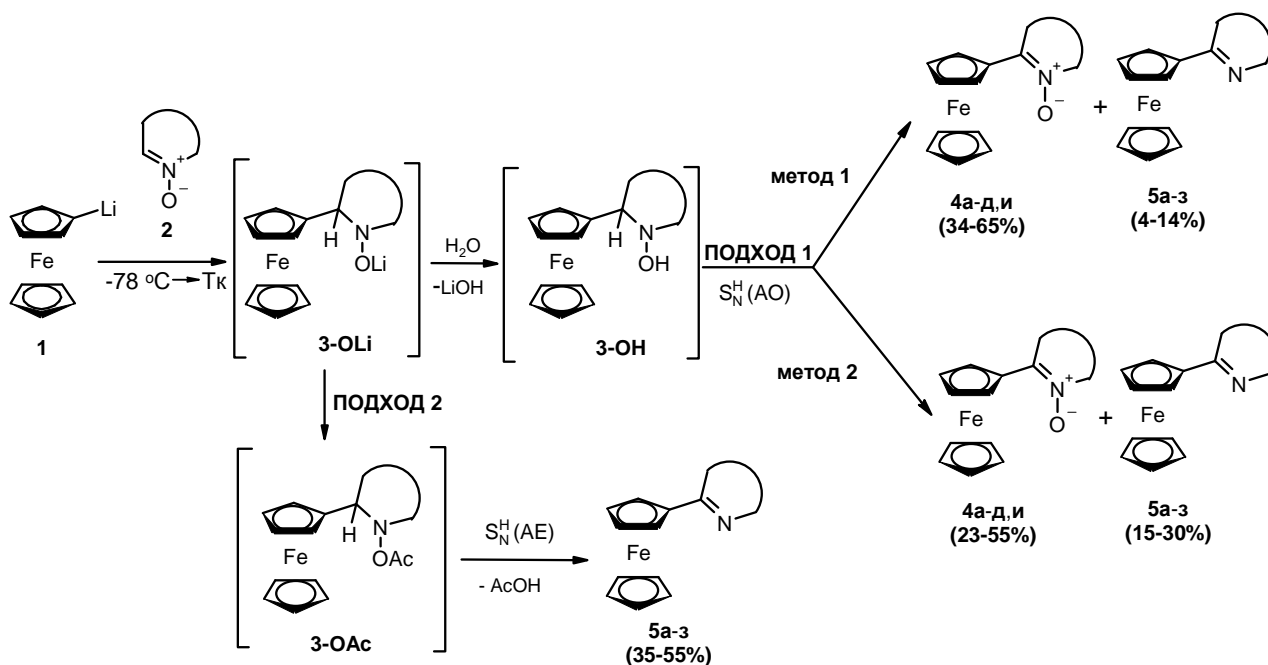
Ферроценовые производные находят разнообразное применение в тонком органическом синтезе. Особое место среди них занимают ди- и полизамещенные гетероциклические соединения. Они могут играть роль каркаса, жестко удерживающего заместители в определенном положении в пространстве, и поэтому применяться в качестве сенсоров на ионы металлов, их металлокомплексы обладают магнитными и редокс-свойствами. Благодаря специфической геометрии (наличию прохиральной плоскости) при функционализации монозамещенных ферроценов могут быть получены планарно хиральные соединения, применяемые в качестве катализаторов в асимметрическом синтезе. Гетарилферроцены могут быть синтезированы либо «надстройкой» гетероциклической субъединицы на ферроценовой матрице с использованием заместителей, уже находящихся в структуре ферроцена, либо путём прямого введения гетероциклов в структуру ферроцена посредством катализируемых металлами реакций кросс-сочетания, в которых в качестве субстратов используются гетероароматические галогениды. Ограничения первого метода связаны с трудностью получения исходных ферроценовых синтонов, существенным недостатком второй стратегии является несоблюдение принципов атомной экономии, а также очистка продуктов от каталитических реагентов.

Нами был предложен удобный метод синтеза моно- и 1,2-дизамещенных гетарилсодержащих ферроценов при использовании  $S_N^H$ -реакций литийпроизводных ферроцена с *N*-оксидами азинов, а также с высоко электрофильными 1,2,4-триазидами, не несущими *N*-оксидной группы.

### 2.1.1. Синтез гетероциклических производных ферроцена

Взаимодействие ферроцениллития **1**, образующегося из бромферроцена и *n*-BuLi, с различными *N*-оксидами моно-, ди- и триазинов **2**, полученных, главным образом, окислением азагетероциклов, представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии нуклеофильный реагент **1**, присоединяясь к *N*-оксиду **2**, образует  $\sigma^H$ -аддукт **3-OLi**, который под действием воды или уксусного ангидрида переходит в соединение **3-OH** или **3-OAc**, соответственно. Стадия ароматизации проходит либо по окислительному механизму (ПОДХОД 1, метод 1, 2), либо в результате отщепления водорода вместе с *N*-кислородсодержащим фрагментом в виде молекулы уксусной кислоты (ПОДХОД 2) (Схема 1).

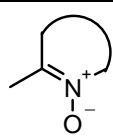
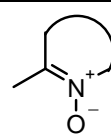
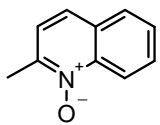
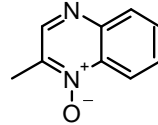
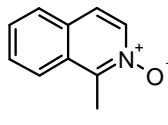
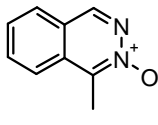
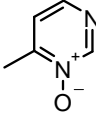
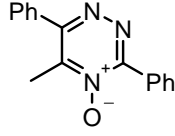
Схема 1



ПОДХОД 1: метод 1: DDQ, метод 2:  $\text{O}_2$ ; ПОДХОД 2:  $\text{Ac}_2\text{O}$

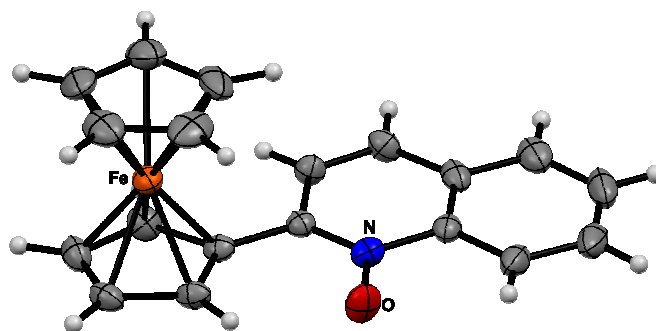
Окисление интермедиата **3-OH** приводит к продуктам **4**, сохраняющим в своей структуре активированный гетероциклический фрагмент – *N*-оксидную функцию. В качестве окислителей можно использовать DDQ (2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон) (ПОДХОД 1, метод 1) или кислород воздуха (ПОДХОД 1, метод 2). Нужно отметить, что DDQ является наиболее эффективным окислительным реагентом для описанных превращений. Выходы в этом случае были в среднем на 10-15% выше, чем при использовании кислорода воздуха (табл. 1). Сопутствующими продуктами в этих реакциях являются известные ранее гетарилферроцены **5** (табл. 2). Соединения **4** не могут быть получены другими известными способами, например, при окислении соответствующих азинилферроценов.

Таблица 1 – Данные о выходах азинилферроценов **4а-д,и**

Таблица 1. Данные о выходе азинилферроценов 4а-д,и					
	Выход, %			Выход, %	
	ПОДХОД 1			ПОДХОД 1	
	метод 1	метод 2		метод 1	метод 2
 <b>4a</b>	65	55	 <b>4г</b>	60	51
 <b>4б</b>	34	44	 <b>4д</b>	35	23
 <b>4в</b>	35	24	 <b>4и</b>	36	24

Сведения о пространственном строении соединений **4** были получены при использовании метода рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

Структура монозамещенных гетарилферроценов **4** соответствует данным ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектрах соединений **4** наблюдаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям *N*-оксидной группы ( $\nu$  1208-1275  $\text{cm}^{-1}$ ).

Рис. 1. Молекулярная структура (1-оксидохинолин-2-ил)ферроцена **4а**

Реакция по схеме «присоединение-отщепление»  $\text{S}_{\text{N}}^{\text{H}}(\text{AE})$  наблюдается при обработке интермедиатов **3-OLi** уксусным ангидридом (ПОДХОД 2). Соединения **5**, не содержащие *N*-оксидной функции, были синтезированы с выходом 35-55% (табл. 2).

Продукт реакции ферроцениллития и пиридин-*N*-оксида **2е** имеет открытоцепную структуру **6**. Раскрытие пиридинового цикла происходит, вероятно, в результате диссоциации связи  $\text{C}-\text{N}$   $\sigma^{\text{H}}$ -аддукта **3е-ОН** (Схема 2).

Схема 2

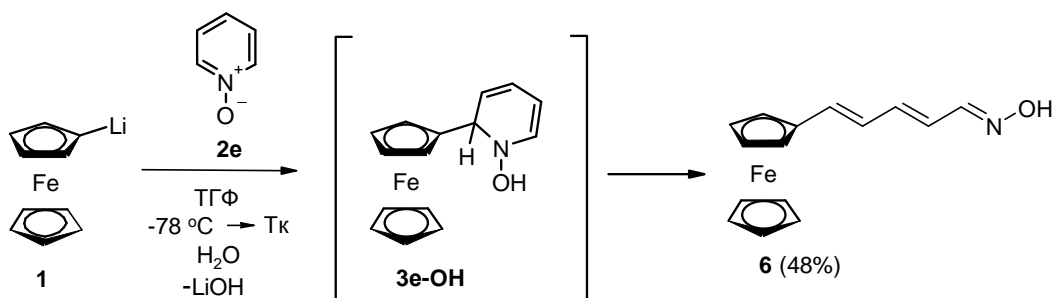
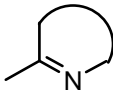
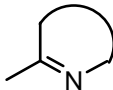
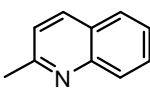
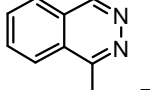
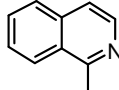
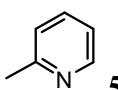


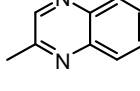
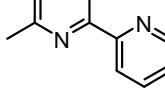




Таблица 2 – Выходы азинилферроценов **5а-з**

	Выход, %				Выход, %		
	ПОДХОД 1		ПОДХОД 2		ПОДХОД 1		ПОДХОД 2
	метод 1	метод 2			метод 1	метод 2	
 <b>5a</b>	14	30	55	 <b>5д</b>	4	15	35
 <b>5б</b>	10	23	48	 <b>5е</b>	6	18	38
 <b>5в</b>	7	15	38	 <b>5ж</b>	8	20	42
 <b>5г</b>	12	25	52	 <b>5з</b>	12	24	50

Таким образом, синтезированы новые азинилферроцены, которые могут быть использованы для получения планарно хиральных производных.

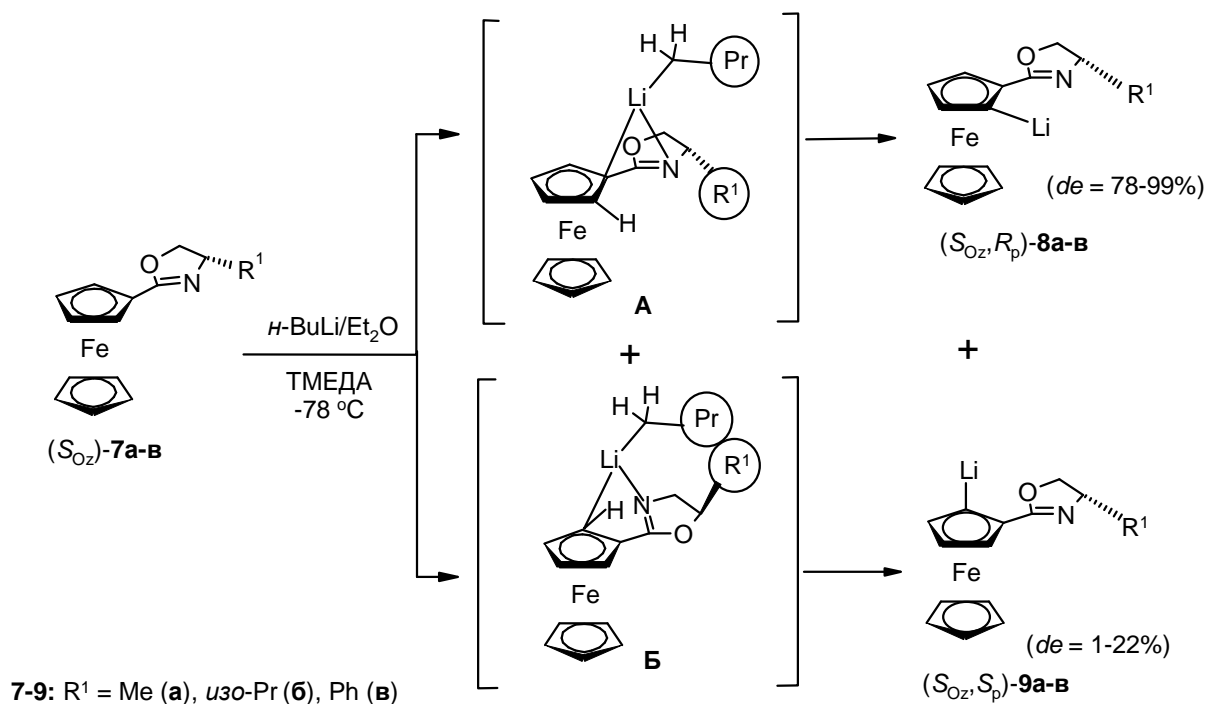
### 2.1.2. Синтез планарно хиральных оксазолинилферроценов

Попытки получения гомоаннулярно дизамещенных производных, по определению обладающих планарной хиральностью, из моноазинилферроценов не увенчались успехом. Синтезированные соединения по данным ВЭЖХ представляли собой смесь двух стереоизомеров.

Поэтому, для получения планарно хиральных ферроценовых соединений в качестве исходных производных были синтезированы вещества, содержащие в своей структуре асимметрический атом углерода – хиральные оксазолинилферроцены.

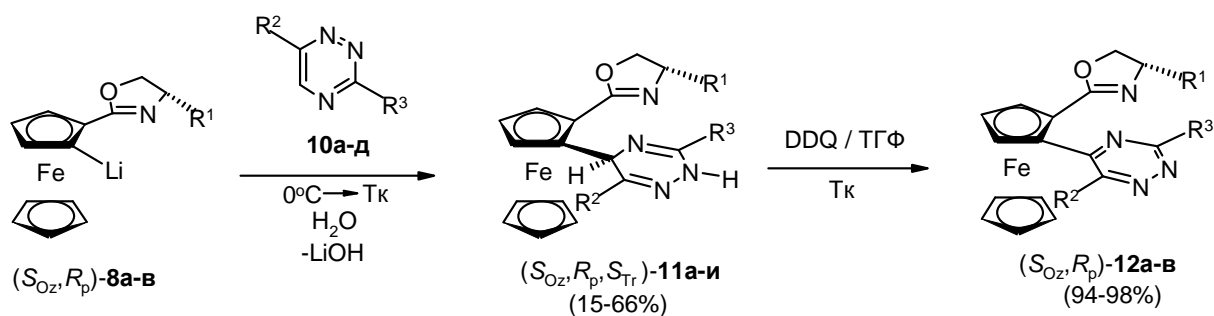
Наведение асимметрической индукции в случае оксазолинилферроценов объясняется региоселективным литиированием (complex-induced proximity effect (CIPE-эффект)), а также пространственной ориентацией заместителя R<sup>1</sup> при асимметрическом центре оксазолинового цикла. Использование ТМЕДА (*N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин) в качестве хелатообразующего реагента повышает стабильность переходного состояния. Таким образом, из двух возможных литийпроизводных (**8** и **9**) образуются преимущественно соединения (*S*<sub>Oz</sub>, *R*<sub>p</sub>)-**8а-в**, соответствующие стерически менее напряженному переходному состоянию **A** (Схема 3).

Схема 3



Было установлено, что хиральные 1(*R*)-[4(*S*)-R<sup>1</sup>-2-оксазолин-2-ил]-2-литийферроцены **8а-в** стереоселективно вступают в реакцию с 1,2,4-триазинами **10а-д** с образованием оптически активных 1,2-дизамещенных производных **11а-и**, представляющих собой устойчивые продукты присоединения литийоксазолинилферроцена к триазинам –  $\sigma^H$ -аддукты S<sub>N</sub><sup>H</sup>-реакции (Схема 4). Хиральные соединения **11а-и** (*de* = 78-99%) были выделены с выходом 15-66% (табл. 3).

Схема 4



**8**: R<sup>1</sup> = Me (а), *изо*-Pr (б), Ph (в);

**10**: R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Ph (а); R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = 4-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б); R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = 4-Py (в); R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = 2-Py (г); R<sup>2</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = 2-Py (д),

**11,12**: R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Ph (а); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = 4-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (б); R<sup>1</sup> = *изо*-Pr, R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = 4-Py (в); R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = Ph,

R<sup>3</sup> = 2-Py (г); R<sup>1</sup> = *изо*-Pr, R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = 2-Py (д); R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph, R<sup>3</sup> = 2-Py (е); R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,

R<sup>3</sup> = 2-Py (ж); R<sup>1</sup> = *изо*-Pr, R<sup>2</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = 2-Py (з); R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>3</sup> = 2-Py (з)

Оптическая чистота полученных ферроценов была определена при помощи метода ВЭЖХ\* на аналитических колонках с хиральными фазами Chiralcel OD, Chiralcel OD-H или Chiralpak AD.

Таблица 3 – Выходы, *de* и удельное оптическое вращение 1,2-дизамещенных ферроценов **11,12**

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$\sigma^H$ -Аддукты <b>11а-и</b>				$S_N^H$ -Продукты <b>12а-в</b>			
			Соединения	Выход, %	<i>de</i> , %	$[\alpha]_D^{24}$	Соединения	Выход, %	<i>de</i> , %	$[\alpha]_D^{24}$
Ph	Ph	Ph	<b>11а</b>	56	98	+ 58.9 ( <i>c</i> 0.03, EtOH)	<b>12а</b>	98	99	+ 172.4 ( <i>c</i> 0.03, EtOH)
Ph	Ph	4-EtC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>11б</b>	66	91	+ 78.1 ( <i>c</i> 0.03, EtOH)	<b>12б</b>	94	99	+ 553.1 ( <i>c</i> 0.03, EtOH)
<i>изо</i> -Pr	Ph	4-Py	<b>11в</b>	40	98	+ 71.9 ( <i>c</i> 0.03, EtOH)	<b>12в</b>	95	99	+ 246.4 ( <i>c</i> 0.03, EtOH)
Me	Ph	2-Py	<b>11г</b>	20	97	+ 43.4 ( <i>c</i> 0.10, EtOH)	—	—	—	—
<i>изо</i> -Pr	Ph	2-Py	<b>11д</b>	45	86	- 91.0 ( <i>c</i> 0.33, EtOH)	—	—	—	—
Ph	Ph	2-Py	<b>11е</b>	32	92	+62.5 ( <i>c</i> 0.1, EtOH)	—	—	—	—
Me	4-MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-Py	<b>11ж</b>	18	78	- 264.8 ( <i>c</i> 0.05, EtOH)	—	—	—	—
<i>изо</i> -Pr	4-MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-Py	<b>11з</b>	42	99	+ 109.4 ( <i>c</i> 0.33, EtOH)	—	—	—	—
Ph	4-MeO C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-Py	<b>11и</b>	15	92	+ 222.3 ( <i>c</i> 0.05, EtOH)	—	—	—	—

Для установления абсолютной конфигурации соединений **11а-и** был использован метод рентгеноструктурного анализа. Нам не удалось получить кристаллы производных **11а-и**, с этой целью была использована реакция комплексообразования лиганда **11д**, содержащего 2-пиридилзамещенный триазиновый фрагмент, с пивалатом никеля Ni<sub>9</sub>(OH)<sub>6</sub>(O<sub>2</sub>C-*трет*-Bu)<sub>12</sub>(HO<sub>2</sub>C-*трет*-Bu)<sub>4</sub>.

По данным РСА комплекса [Ni(O<sub>2</sub>C-*трет*-Bu)<sub>2</sub>**11д**] диастереомерные 1,2-дизамещенные ферроцены **11а-и** имеют абсолютную конфигурацию (*S*<sub>Oz</sub>, *R*<sub>p</sub>, *S*<sub>Tr</sub>): *S*<sub>Oz</sub>- по асимметрическому центру оксазолина, *R*<sub>p</sub>- по планарной хиральности, *S*<sub>Tr</sub>- по *sp*<sup>3</sup>-гибридному атому углерода в триазиновой структуре соединений (рис. 2).

\* Выражаю признательность д.х.н., профессору В.А. Даванкову, к.х.н. М.М. Ильину (Институт элементарорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), к.х.н. А.Н. Гришакову (Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН) за помощь в определении оптической чистоты полученных производных

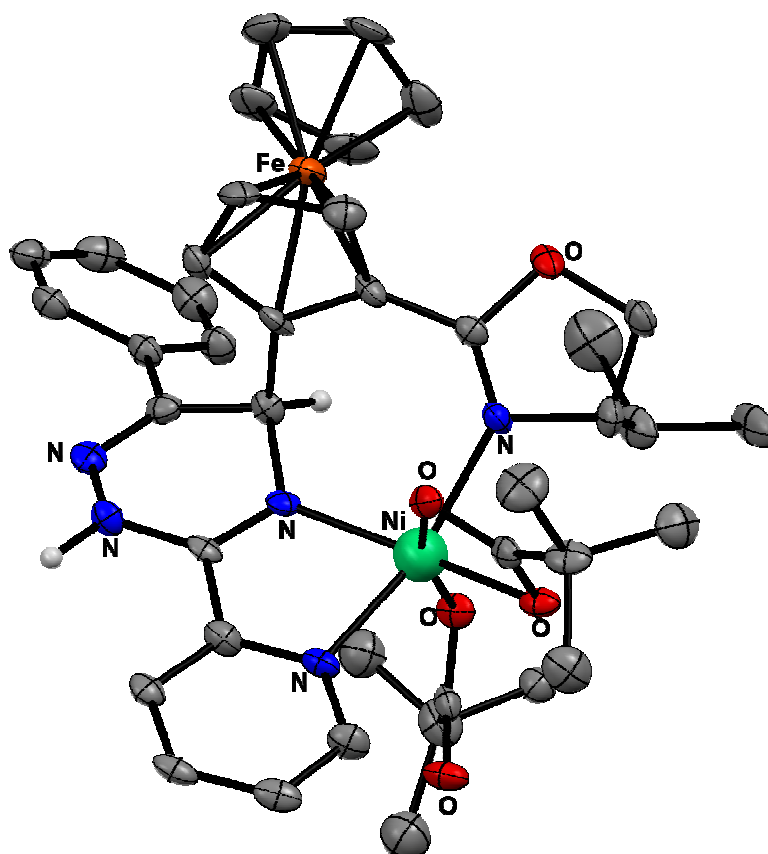


Рис. 2. Строение металлокомплекса  $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{C-}i\text{tert-Bu})_2\mathbf{11d}]$

Ароматизация дигидросоединений **11a-в** до соответствующих  $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -продуктов **12a-в** происходит при комнатной температуре также при использовании в качестве мягкого окислительного реагента DDQ. Соединения **12a-в** были выделены в диастеремерно чистой форме ( $de = 99\%$ ) с выходами 94-98% (табл. 3). Добавление DDQ к интермедиатам **11г-и** приводит к смеси веществ неустановленного строения. Таким образом, было показано, что наличие пиридиньного заместителя при C(3) дигидротриазинового цикла дестабилизирует  $\sigma^\text{H}$ -аддукты **11г-и**.

В ИК-спектрах  $\sigma^\text{H}$ -аддуктов **11a-и** присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям H-N(2)-группы ( $\nu$  3300-3380  $\text{cm}^{-1}$ ). В случае ароматизованных соединений **12a-в** такие сигналы не наблюдаются. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  производных **11a-и** регистрируются сигналы протонов при  $sp^3$ -гибридном атоме углерода H-C(5) ( $\delta$  6.30-6.90 м.д.) и H-N(2)-группы ( $\delta$  10.40-11.40 м.д.) (рис. 3(a)), ароматизованные продукты **12a-в** не дают сигналов протонов дигидротриазинового цикла (рис. 3(б)).

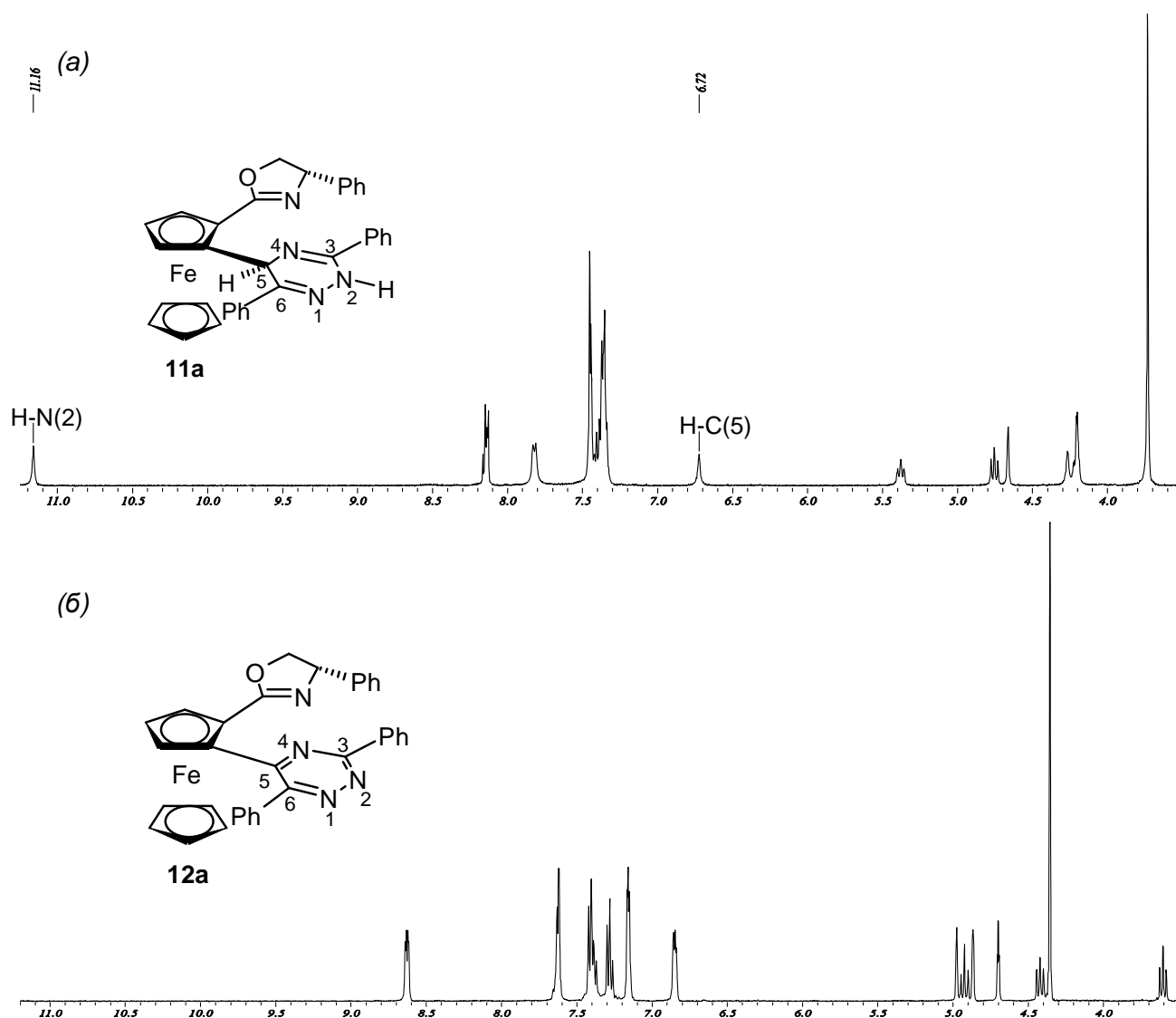


Рис. 3. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (в  $\text{DMCO-d}_6 + \text{CCl}_4$ ) оксазолинилферроценов **11a** (а) и **12a** (б)

Таким образом, синтезированы планарно хиральные ферроцены, представляющие интерес как потенциальные катализаторы в реакциях асимметрического синтеза.

## 2.2. $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -Реакции литийпроизводного нитроксильного радикала с азинами\*

Соединения, относящиеся к классу свободных радикалов, – производные 4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксила обладают кинетической устойчивостью и отличаются внутримолекулярной делокализацией неспаренной электронной плотности по парамагнитному фрагменту. Они способны выступать в качестве мостиковых элементов при самосборке гетероспиновых координационных систем определенного строения, где играют роль высокоэффективных каналов, через которые передается обменное взаимодействие между парамагнитными центрами.

\* Выражаю благодарность чл.-корр. РАН В.И. Овчаренко, д.х.н. Е.В. Третьякову, д.х.н. Г.В. Романенко, к.х.н. С.В. Фокину, к.ф.-м.н. С.Л. Веберу, к.х.н. А.С. Богомякову, к.х.н. С.Е. Толстикову (Международный Томографический Центр СО РАН) за неоценимую помощь при выполнении исследований по разделам 2.2 и 2.3

Отличительной особенностью этого класса соединений является крайне ограниченный набор методов их синтеза. Для получения гетероциклических производных нитроксилов 2-имидазолинового ряда нами был разработан новый синтетический подход, основанный на прямом введении нитроксила в  $\pi$ -дефицитные гетероарены посредством  $S_N^H$ -реакций. Был получен ряд нитроксилов **16б,г-и** (Схема 5, табл. 4), содержащих азинильный фрагмент. Взаимное расположение активных центров (атомов азота и кислорода) обуславливает склонность синтезированных ансамблей к комплексообразованию.

### 2.2.1. Синтез гетероциклических производных нитроксильных радикалов

Было установлено, что литийпроизводное **14**, легко образующееся при взаимодействии нитроксила **13** с  $(Me_3Si)_2NLi$ , гладко вступает в реакцию с *N*-оксидами **2б,г-и**, по-видимому, через образование  $\sigma^H$ -аддуктов **15-ОН**, которые под действием кислорода воздуха окисляются до соответствующих магнитно-активных азинилсодержащих соединений **16б,г-и** (Схема 5). Нитронилнитроксины **16б,г-и**, сохраняющие в процессе ароматизации *N*-оксидную функцию, были выделены с выходами 24-62% (табл. 4).

Схема 5

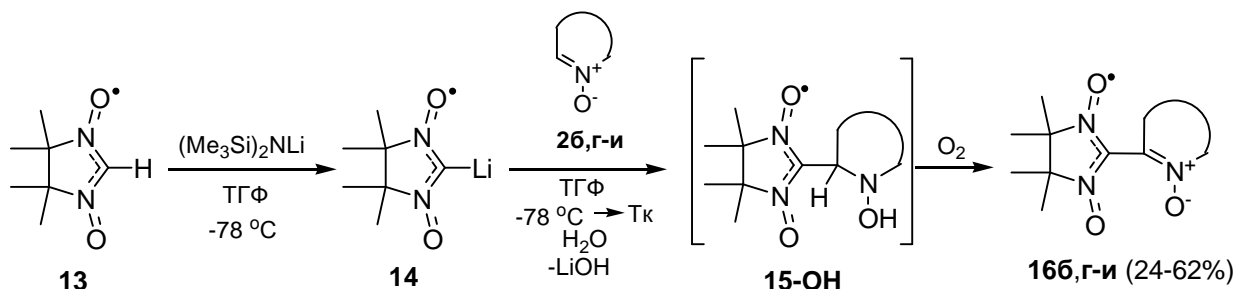
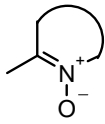
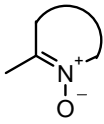
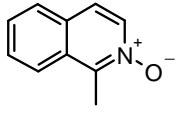
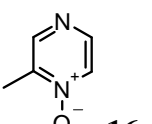
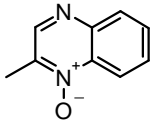
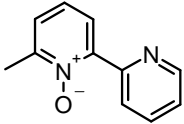
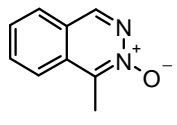
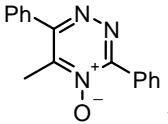
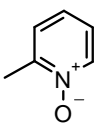


Таблица 4 – Выходы нитронилнитроксилов **16б,г-и**

	Выход, %		Выход, %
 <b>16б</b>	32	 <b>16ж</b>	24
 <b>16г</b>	42	 <b>16з</b>	62
 <b>16д</b>	44	 <b>16и</b>	36
 <b>16е</b>	26		

Молекулярная структура всех синтезированных нитроксилов **16б,г-и** была установлена при помощи РСА (рис. 4). Строение гетарилзамещенных нитронилнитроксилов **16б,г-и** характеризует большое значение двугранного угла между средней плоскостью парамагнитного фрагмента и плоскостью связанного с ним гетероцикла (более 53°). К своему пределу этот параметр приближается в соединении **16з**, в котором гетероарен практически перпендикулярен средней плоскости нитронилнитроксильного фрагмента. Причина столь сильного разворота гетероциклов заключается в электростатическом отталкивании между атомами кислорода фрагмента  $N^+-O^-$  и нитронилнитроксильного фрагмента, энергия которого превышает энергию сопряжения.

Данные ЭПР спектроскопии\* подтверждают предложенное строение полученных веществ (рис. 5). Спектры **16б,г-и** имеют характерный для нитронилнитроксильных радикалов вид доминирующего квинтета от двух эквивалентных ядер азота с дополнительной подструктурой от азота азагетероцикла и от 12 протонов метильных групп. Параметры спектров соответствуют расчетным величинам:  $A_{2N} = 0.717\text{--}0.730$  мТл,  $A_{N_{\text{азин}}} = 0.069\text{--}0.079$  мТл,  $A_{12H} = 0.018\text{--}0.020$  мТл и  $g_{\text{изо}} = 2.0065\text{--}2.0066$ .

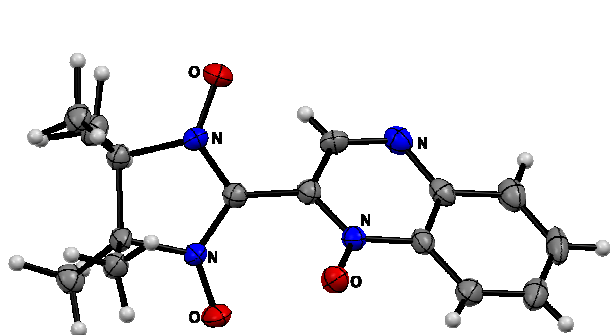


Рис. 4. Молекулярная структура 4,4,5,5-тетраметил-2-(1-оксидохиноксалин-2-ил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксида **16г**

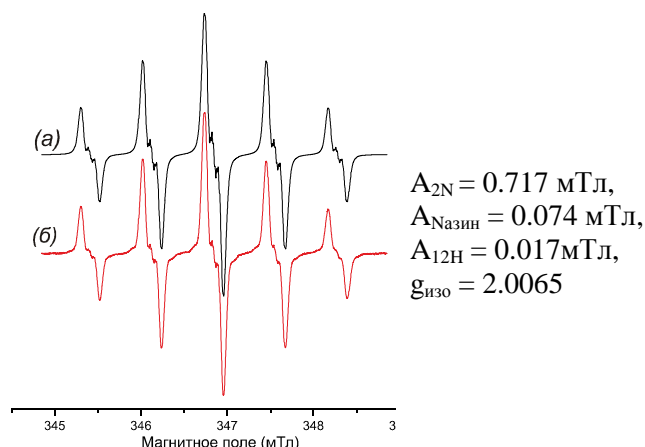


Рис. 5. Спектр ЭПР **16г** в виде первой производной (а) и результат его моделирования (б)\*\*

Особого внимания заслуживают структуры с вицинальным расположением парамагнитных фрагментов на гетероциклической матрице. Повышенный интерес к подобным соединениям обусловлен возможностью конструирования на их основе металлокомплексных гетероспиновых кластеров, обменное взаимодействие внутри которых передается через каналы, образованные расположенными у соседних С-атомов гетероцикла

\* Выражаю благодарность к.ф.-м.н. Д.В. Стасю (Институт химической кинетики и горения СО РАН) за проведение исследований полученных производных методом ЭПР-спектроскопии

\*\* Спектры ЭПР были записаны в дегазированном толуоле при комнатной температуре, моделирование производилось в пакете программ Winsim v. 0.96.

нитроксилами в определенной конформации относительно друг друга. Бирадикал **17** был впервые синтезирован в результате нуклеофильной атаки литиевой соли **14** на хиноксалин-1,4-диоксид **2к** (Схема 6, рис. 6).

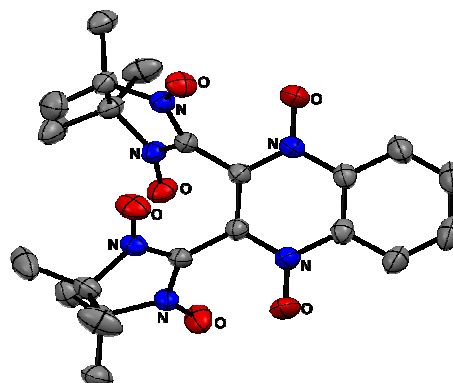
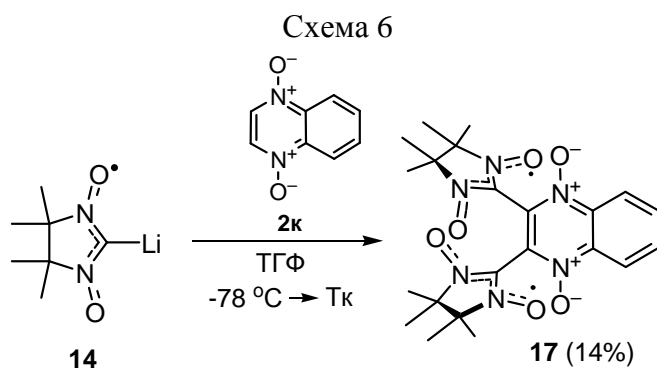


Рис. 6. Молекулярная структура бирадикала **17**

Магнитно-активное производное **17** является малоустойчивым, причина этого обстоятельства, по-видимому, заключается в стерическом и электростатическом отталкивании парамагнитных заместителей относительно друг друга, а также хиноксалинового фрагмента (двугранные углы между средними плоскостями имидазолиновых циклов и гетероциклическим кольцом составляют  $60^\circ$  и  $67^\circ$ ).

По данным магнетохимических измерений величина  $\mu_{\text{эфф}}$  для **16б,г-и** хорошо согласуется с теоретическим значением  $1.73 \mu_{\text{В}}$  для одного парамагнитного центра со спином  $S = 1/2$ . В случае бирадикала **17** с ростом температуры значение  $\mu_{\text{эфф}}$  приближается к  $2.25 \mu_{\text{В}}$ . Убыль в значениях  $\mu_{\text{эфф}}$  при низких температурах наблюдается для соединений **16б,е-з**, что свидетельствует о слабом межмолекулярном обменном взаимодействии антиферромагнитного характера (рис. 7).

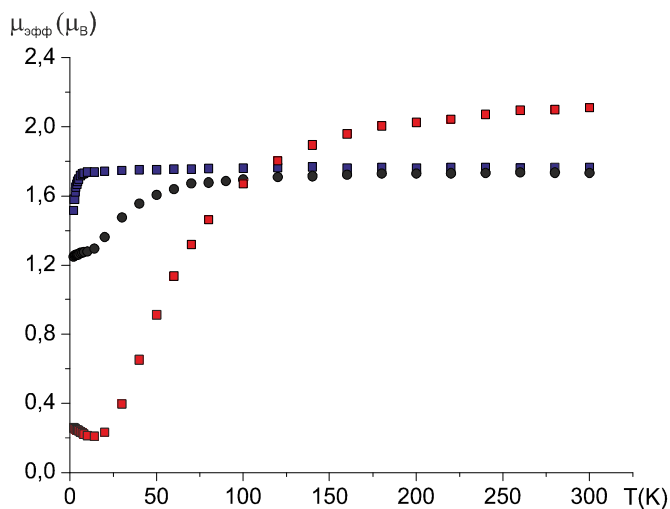
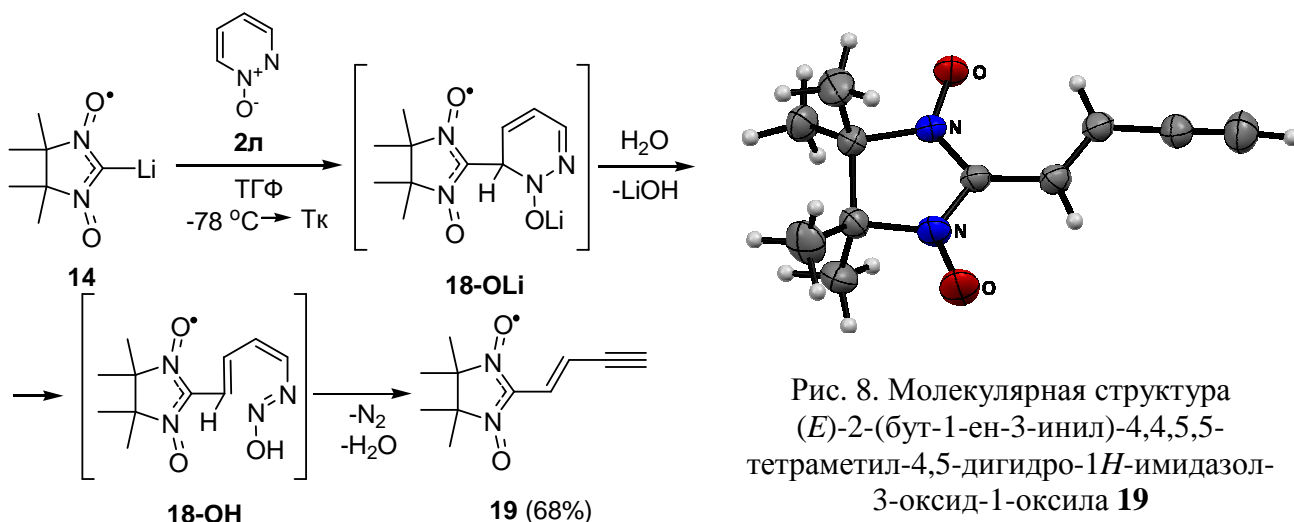


Рис. 7. Температурные зависимости  $\mu_{\text{эфф}}$  для нитроксилов **16г** (●), **16е** (■), **17** (■)

Необычно протекает реакция литийпроизводного **14** с *N*-оксидом пиридазина **2л**. Она приводит к енин-замещенному нитронилнитроксилу **19**. Раскрытие пиридазинового цикла происходит под действием влаги из воздуха на промежуточное соединение **18-OLi**. В результате отщепления молекулы азота и воды интермедиат **18-ОН** преобразуется в парамагнитный енин **19** (Схема 7, рис. 8).



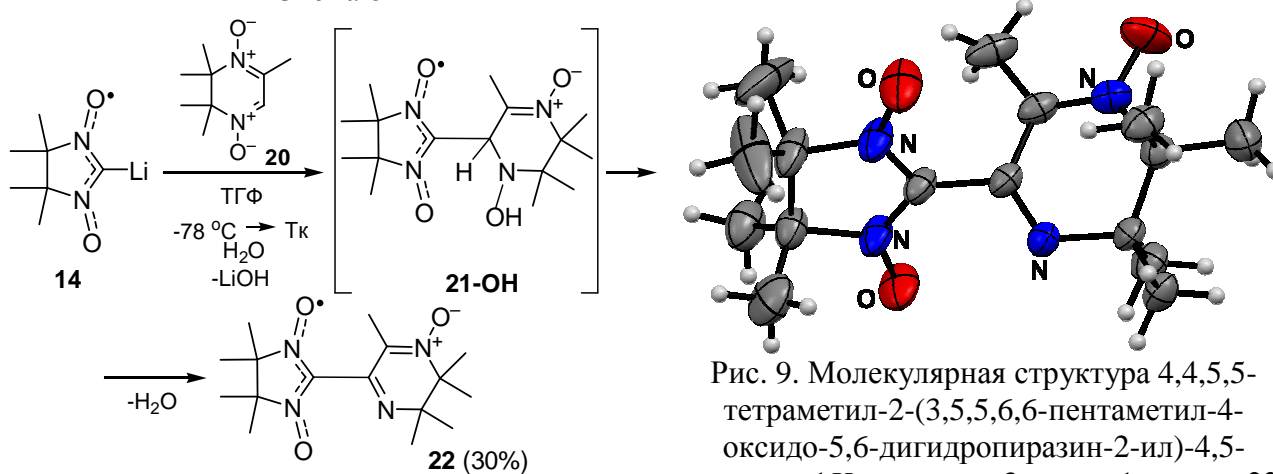
Схема 7



Данное превращение является единственным примером расщепления пиридазин-*N*-оксида под действием литийорганических производных. Обнаруженная реакция представляет один из примеров синтетического феномена «от сложного к простому», препаративным возможностям которого, на наш взгляд, не всегда уделяется достаточно внимания. Данный пример показывает неординарный путь к новому веществу **19**, иные варианты методов его синтеза пока трудно представить. Енин **19** служит синтоном для получения ряда новых производных нитронилнитроксидов.

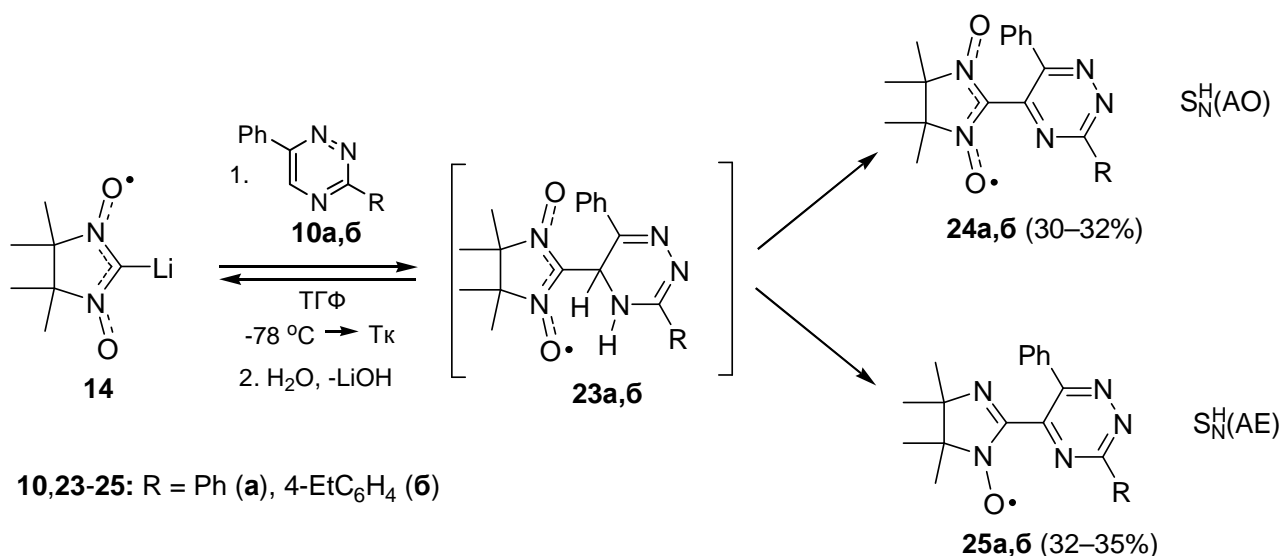
Нам удалось установить, что в  $S_N^H$ -превращения способны вступать не только гетероароматические *N*-оксиды, но и соединение **20**, не обладающие циклической сопряженной системой  $\pi$ -связей. Данная реакция, вероятнее всего, протекает через стадию образования неустойчивого интермедиата **21-ОН**, отщепление молекулы воды направляет процесс ароматизации по элиминационному пути. Отсутствие второй *N*-оксидной функции в структуре диамагнитного фрагмента производного **22** (Схема 8, рис. 9) подтверждает высказанное предположение о механизме.

Схема 8



С целью определения возможностей  $S_N^H$ -подхода в реакции с литийпроизводным **14** были введены моно-, ди- и триазины, не содержащие *N*-оксидной функции. Оказалось, что только высоко электрофильные 1,2,4-триазины **10a,б** обладают достаточной реакционной способностью, в случае моно- и диазинов получить соответствующие гетарилзамещенные продукты не удалось. Взаимодействие **10a,б** с литийпроизводным **14** приводит к  $\sigma^H$ -аддуктам **23a,б**, которые впоследствии превращаются в нитронил- **24a,б** и иминонитроксилы **25a,б**. Данное обстоятельство свидетельствует о том, что ароматизация интермедиатов **23a,б** может проходить как в окислительном, так и в элиминационном вариантах (Схема 9).

Схема 9



Спектры ЭПР производных **24a,б** и **25a,б** типичны для нитронил- и иминонитроксильных радикалов соответственно (рис. 10).

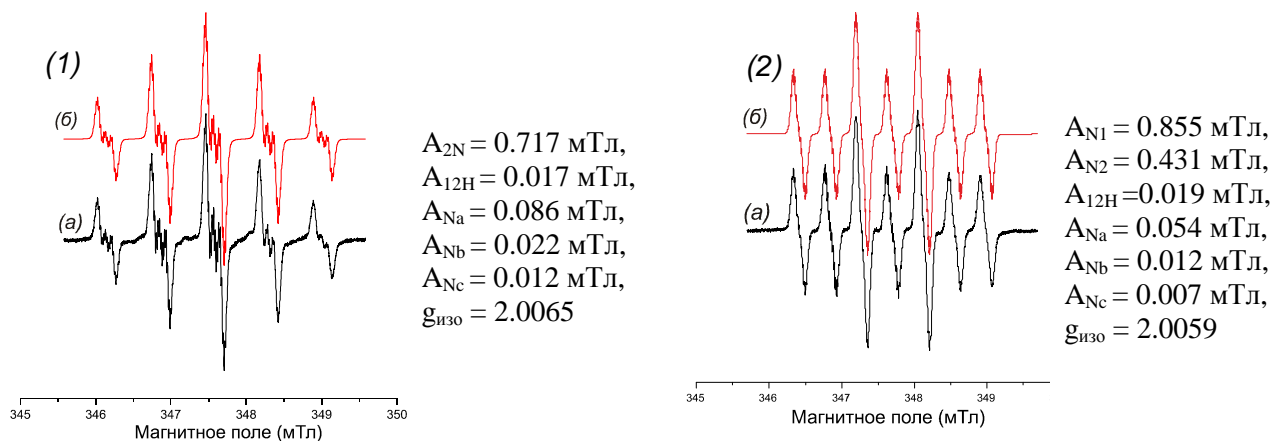


Рис.10. Спектры ЭПР **24a** (1) и **25a** (2) в виде первых производных (a) и результаты их моделирования (б)

В спектрах **24a,б** (рис. 10(1)) наблюдается квинтет от двух эквивалентных ядер азота имидазолинового цикла. Доминирующая структура в спектрах **25a,б** (рис. 10(2)) – триплет триплетов, вырожденный в септет, вызванный сверхтонким взаимодействием неспаренного

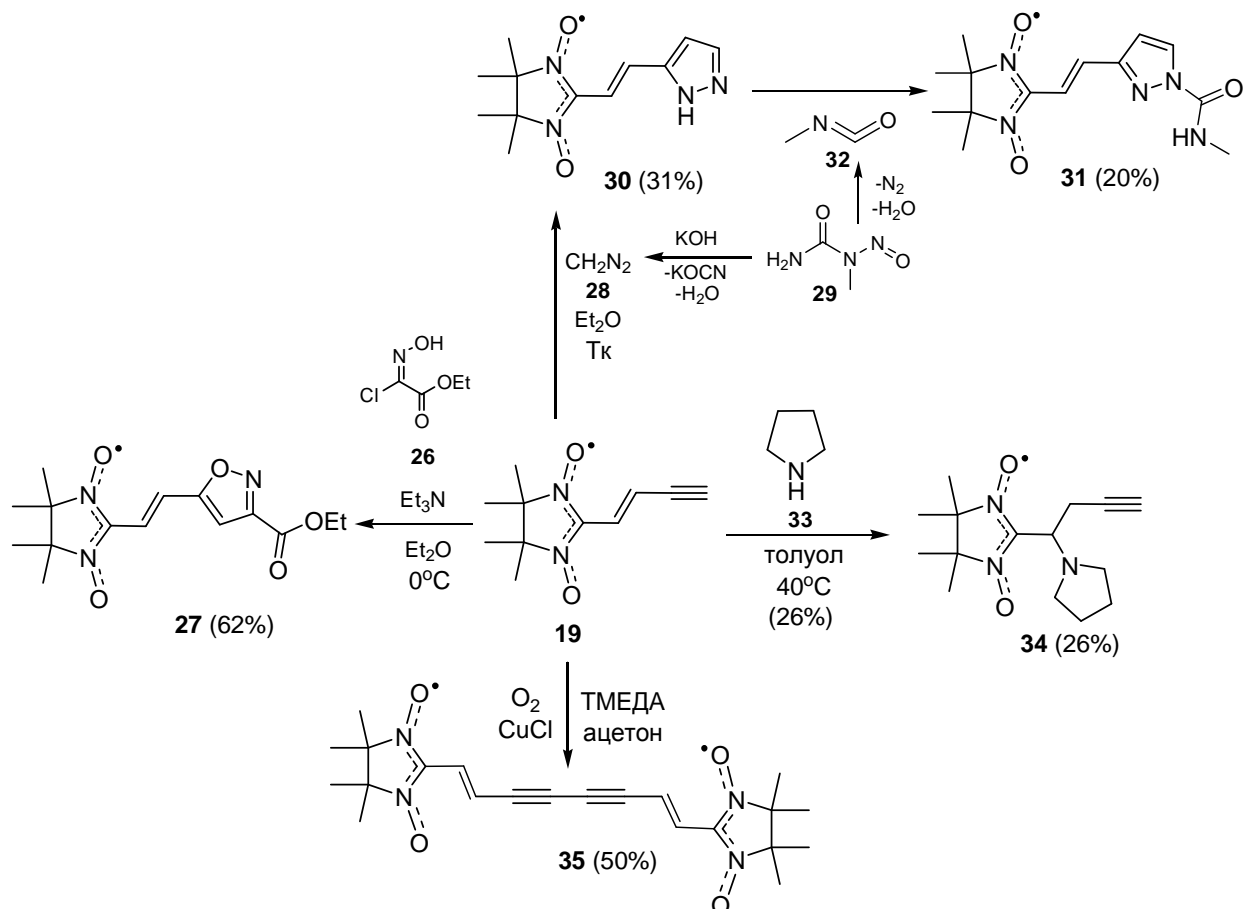
электрона с двумя магнитно неэквивалентными имидазолиновыми азотами с соотношением КСВ 1:2. Дополнительное расщепление обусловлено в обоих случаях распределением спиновой плотности на ядра азота триазинового заместителя и на 12 протонов метильных групп.

### 2.2.2. Реакции енин-замещенного нитронилнитроксильного радикала

Парамагнитный енин **19**, доступность которого показана в разделе 2.2.1., является исходным материалом для конструирования новых, ранее неизвестных магнитно-активных нитронилнитроксильных производных, представленных на схеме 10. В настоящем разделе показаны синтетические возможности такого енина.

Так, взаимодействие вещества **19** с этиловым эфиром хлоргидроксииминоуксусной кислоты **26** в присутствии  $\text{NEt}_3$  приводит к спин-меченому изоксазолу **27**. Реакция **19** с диазометаном **28**, полученным при обработке *N*-метил-*N*-нитрозомочевины **29**  $\text{KOH}$ , проходит по схеме 1,3-диполярного присоединения к тройной связи. Продукт реакции представляет собой пиразол **30**. Из реакционной массы был также выделен амид **31**, являющийся, вероятно, продуктом взаимодействия **30** с метилизоцианатом **32**, образующимся при разложении **29** (Схема 10).

Схема 10



В результате нуклеофильной атаки пирролидина **33** на нитроксил **19** был выделен продукт присоединения амина по двойной связи **34** (Схема 10).

Предложенное строение **34** было подтверждено данными ЭПР-спектроскопии (рис. 11). В спектре наблюдается квинтет, вызванный взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами азота имидазолинового цикла с КСВ  $A_{2N} = 0.744$  мТл. Сложный вид спектра обусловлен дополнительным расщеплением сверхтонкой структуры на 12 протонах метильных групп, а также на ядрах, соединенных с нитронилнитроксильным заместителем через  $sp^3$ -гибридный атом углерода: на протоне, находящемся в вицинальном положении к имидазолиновому циклу ( $A_{Ha} = 0.115$  мТл), на азоте пирролидина ( $A_{Na} = 0.146$  мТл) и на протонах метиленовой группы ( $A_{Hb} = 0.037$  мТл,  $A_{Hc} = 0.026$  мТл).

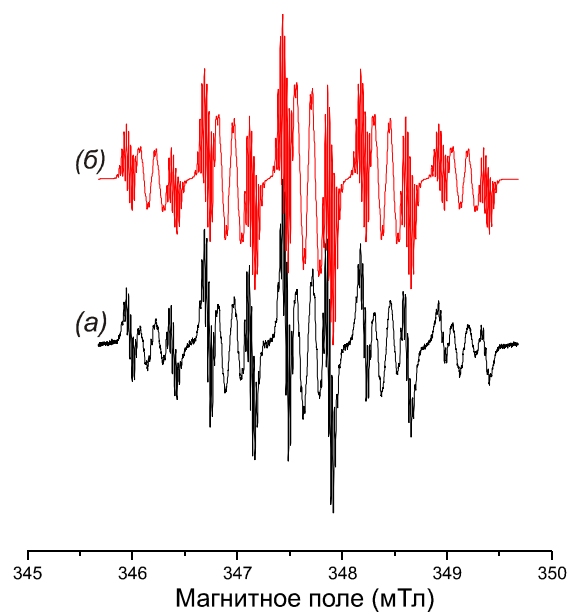


Рис. 11. Спектр ЭПР **34** в виде первой производной (а) и результат его моделирования (б)

Окислительная димеризация нитроксила **19** в системе  $O_2$ , CuCl, ТМЕДА (реакция Глазера) приводит к бирадикалу **35** (рис. 12) с выходом 50% (Схема 10).

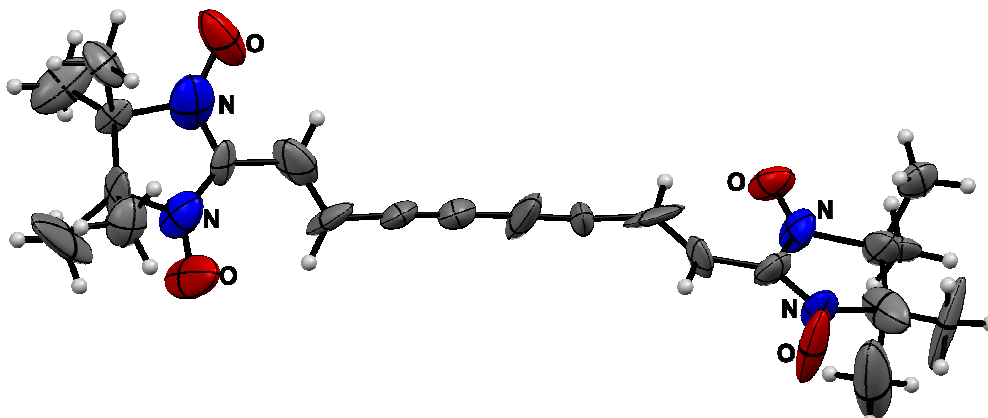


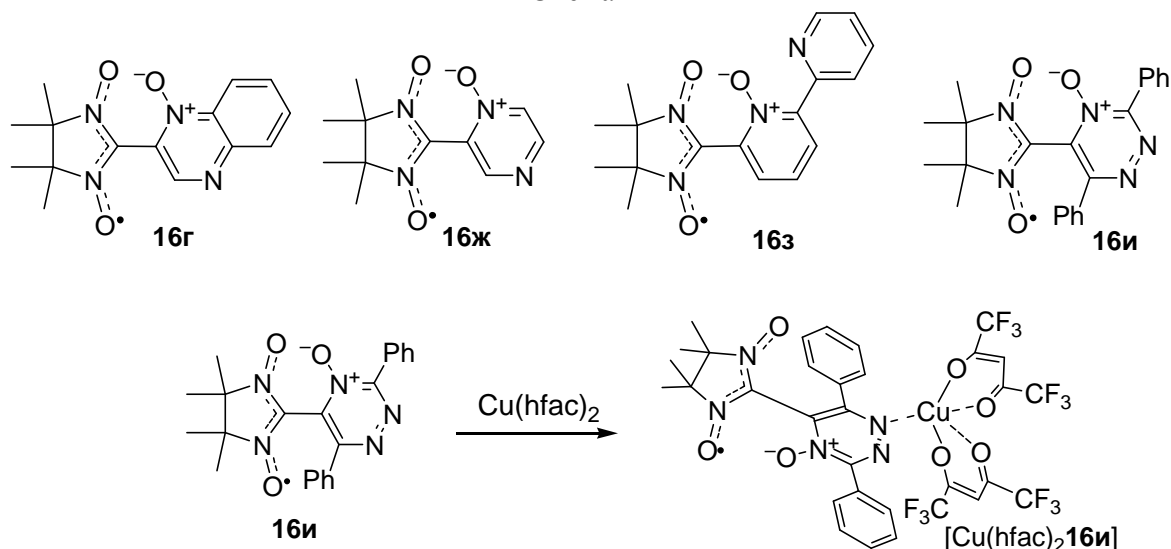
Рис. 12. Молекулярная структура бирадикала **35**

На бирадикальный характер производного **35** указывают данные магнетохимических измерений. Величина  $\mu_{эфф}$  в области 75–300 К практически постоянна и равна  $2.45 \mu_B$ . Это обусловлено внутримолекулярным антиферромагнитным обменом между неспаренными электронами. Экспериментальная зависимость  $\mu_{эфф}(T)$  хорошо согласуется с теоретической, выполненной на основе модели Блини-Бауерса для изолированных двухцентровых обменных кластеров с  $S = 1/2$ ,  $g = 2.0$  и  $J = -16$  К.

### 2.3. Синтез и свойства гетероспиновых металлокомплексов на основе нитронилнитроксильных радикалов

Известно, что магнитные свойства металлокомплексов определяются их структурной организацией. Поэтому, для выявления закономерностей в магнитном поведении координационных соединений был проведен синтез комплексов, образованных разнообразными по структуре лигандами – нитроксилами на основе моно- (**16з**), ди- (**16г,ж**) и триазинов (**16и**) (Схема 11).

Схема 11



Гетарилзамещенные нитронилнитроксилы были использованы для конструирования новых гетероспиновых систем с применением металлосодержащей матрицы гексафторацетилацетоната меди (II) ( $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ ). Выбор такой матрицы обусловлен необычными термомагнитными аномалиями (скачкообразными изменениями в значениях эффективного магнитного момента) и специфическими механическими эффектами (высокой термострикцией) координационных соединений на её основе.

Несмотря на то, что триазилилсодержащий нитроксил **16и** содержит максимальное число хелатообразующих центров, полученный на его основе металлокомплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \mathbf{16и}]$  (Схема 11) обладает тривиальными магнитными свойствами. Причиной этого обстоятельства являются стерические затруднения, создаваемые объёмными фенильными заместителями. В результате образуется мооядерный комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot \mathbf{16и}]$ , имеющий молекулярное строение, в котором отсутствует координация атомов кислорода нитронилнитроксильного фрагмента. Кратчайшее расстояние между парамагнитными центрами равно 3.049 Å (рис. 13).

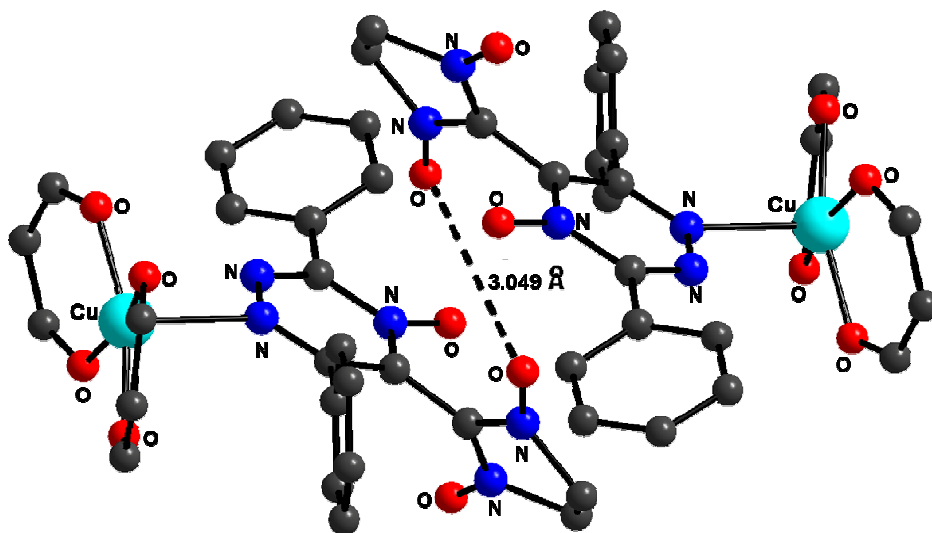


Рис. 13. Структура комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{16ii}]$

Величина  $\mu_{\text{эфф}}$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{16ii}]$ , равная  $2.62 \mu_{\text{B}}$ , практически не изменяется в диапазоне температур 60–300 К, дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению в значениях  $\mu_{\text{эфф}}$ , достигая величины  $1.95 \mu_{\text{B}}$  при 5 К (Рис. 14). По данным РСА ион  $\text{Cu}^{2+}$  взаимодействует с  $\text{O} \cdots \text{N}$ -группой через атом азота гетероцикла по малоэффективному каналу. Поэтому, слабые антиферромагнитные свойства  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{16ii}]$  ( $J = -19$  К) могут быть обусловлены только взаимодействием неспаренных электронов нитроксильных групп соседних молекул.

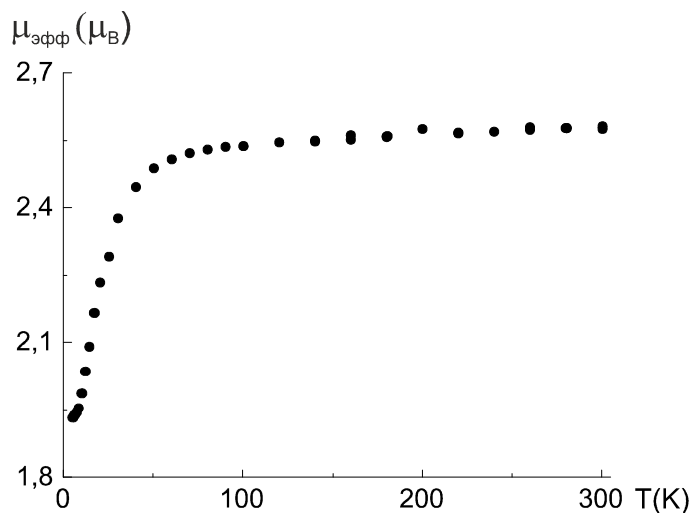


Рис. 14. Температурная зависимость  $\mu_{\text{эфф}}$  для комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{16ii}]$

Следует отметить, что атомы азота гетероароматических фрагментов нитронилнитроксидов на основе моно- (**16з**) и диазинов (**16г**) обладают более сильными электрондонорными свойствами, также их отличает большая стерическая доступность по сравнению с триазиновым производным **16г**. Поэтому, от этих лигандов следует ожидать большего структурного разнообразия в координационных соединениях.

В случае производного бипиридила **16з** были выделены металлокомплексы молекулярного строения, разного стехиометрического состава:  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{16з}]$  и  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_2\mathbf{16з}]$ . В моноядерном  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{16з}]$  имидазолиновый фрагмент не участвует в комплексообразовании с  $\text{Cu}^{2+}$ ; шестичленный металлоцикл образуется за счет координации

$\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с атомами азота и кислорода бипиридин-*N*-оксидного заместителя (рис. 15(*a*)). В биядерном  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_2\mathbf{16з}]$  реализуется тетрадетатная функция лиганда **16з**, при этом за счет одновременной координации атома меди по нитроксильной и *N*-оксидной группам образуется семичленный хелатный цикл (рис. 15(*б*)).

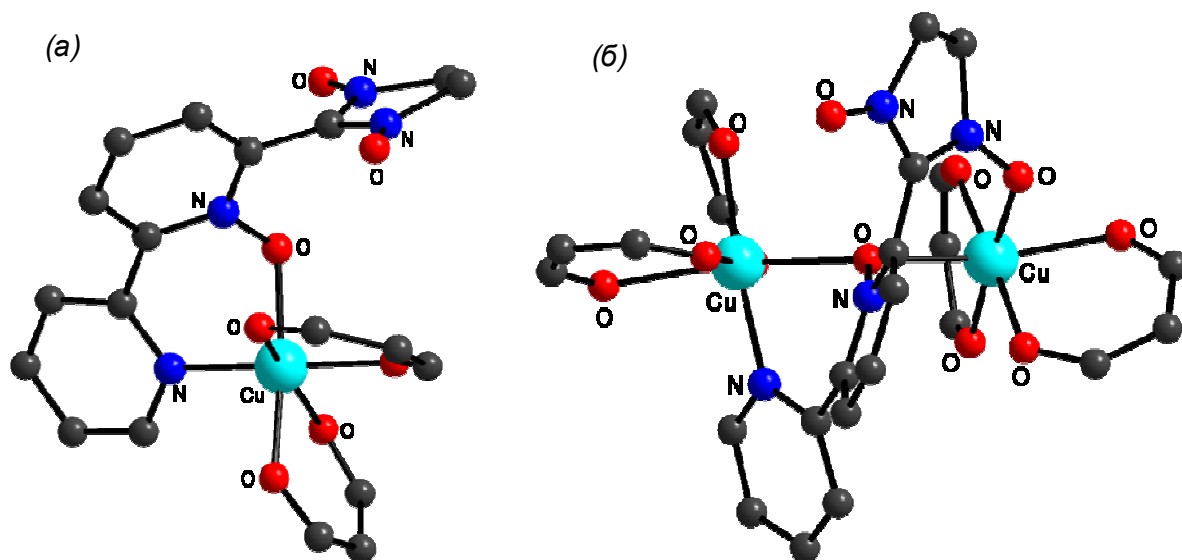


Рис. 15. Структура комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{16з}]$  (*a*) и  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_2\mathbf{16з}]$  (*б*)

Интересные результаты были получены при исследовании взаимодействия парамагнитных лигандов на основе 1,4-диазинов с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ . Обнаружено, что в случае хиноксалинил- (**16г**) или пиразинилзамещенного (**16ж**) нитронилнитроксидов имеет место сборка одинаковых по составу комплексов  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\mathbf{L})_2]$ . В данных соединениях лиганды (**L** = **16г** и **16ж**) выполняют тридентатную функцию.

Центросимметричный молекулярный трехъядерный комплекс состава  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\mathbf{16г})_2]$  был получен из хиноксалинового производного **16г** (рис. 16). В данном координационном соединении наблюдается образование семичленных медьсодержащих металлоциклов. Стоит отметить, что подобная структурная особенность была зафиксирована и в соединении  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_2\mathbf{16з}]$ .

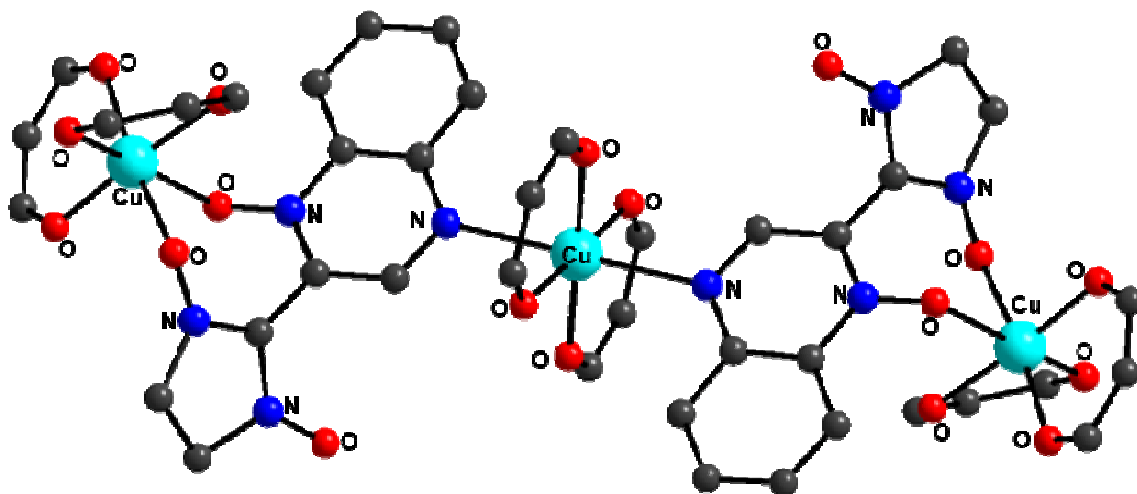


Рис. 16. Структура комплекса  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\mathbf{16г})_2]$

Несмотря на то, что лиганды на основе хиноксалина (**16г**), пиразина (**16ж**) являются структурными аналогами, они образуют различные по строению координационные соединения. В условиях, которые были использованы для получения трехъядерного комплекса  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\mathbf{16г})_2]$ , взаимодействие  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с **16ж** приводит к металлокомплексам цепочно-полимерного  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\mathbf{16ж})_2]_\infty$  и молекулярного  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{16ж}]$  строения.

В комплексе  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\mathbf{16ж})_2]_\infty$  парамагнитный лиганд выполняет тридентатно-мостиковую функцию за счет координации атомов кислорода N–O групп и атома азота гетероциклического заместителя (рис. 17). Отличительной структурной особенностью, наблюдаемой в твердой фазе  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\mathbf{16ж})_2]_\infty$ , является достаточно редкое явление топологии гетероспиновой цепи.

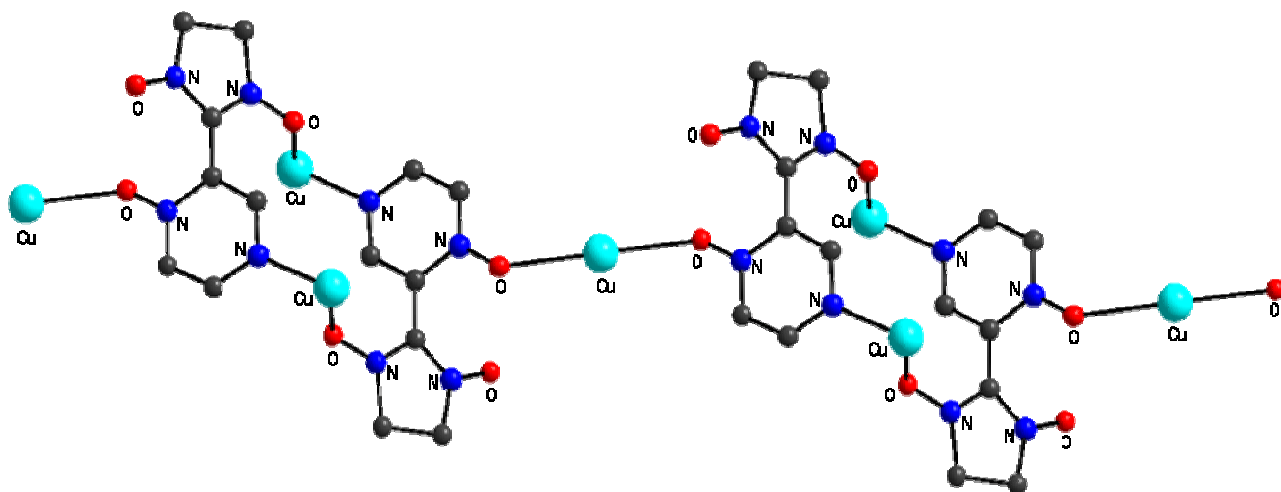


Рис. 17. Фрагмент цепочки в структуре комплекса  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\mathbf{16ж})_2]_\infty$

Комплекс димерного состава  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{16ж}]$  обладает циклической структурой, которая образована чередующимися азинилнитроксилами и  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  (рис. 18). Кратчайшее



расстояние между соседними молекулами в кластере составляет 2.218 Å. Стоит отметить, что его строение не совпадает со строением димерного фрагмента  $\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{16ж}\}_2$  в составе полимерной цепи  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\mathbf{16ж})_2]_\infty$ .

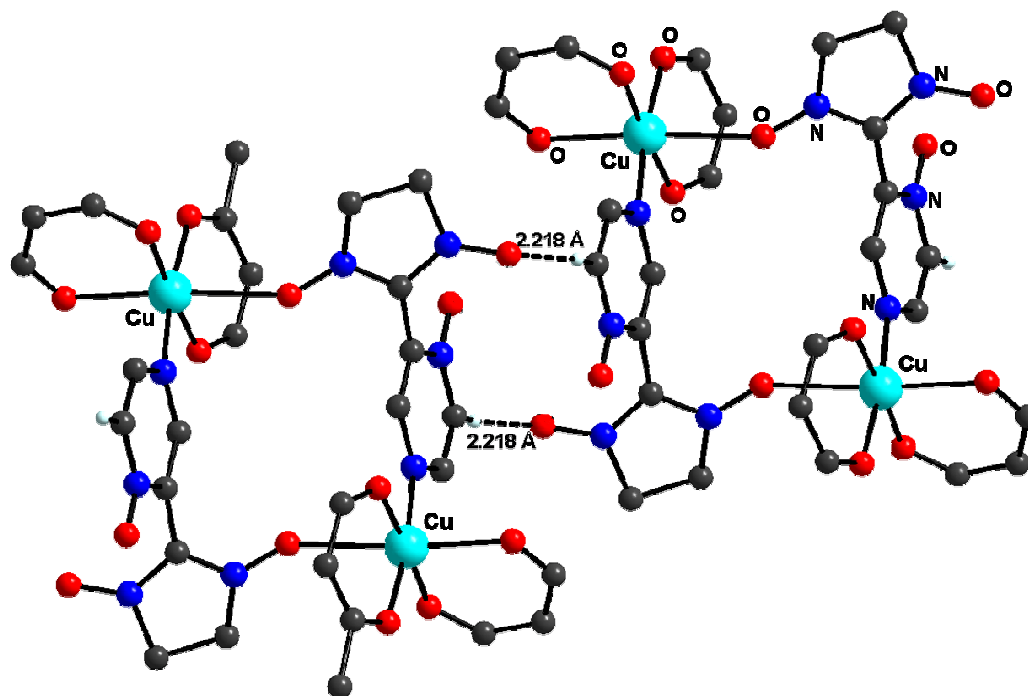


Рис. 18. Структура комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\mathbf{16ж}]$

Несмотря на структурные различия координационных соединений  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\mathbf{16з})_2]$ ,  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\mathbf{16ж})_2]_\infty$ ,  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_2\mathbf{16г}]$  и отличия в их стехиометрическом составе, они характеризуются сходным магнитным поведением (рис. 19).

По мере понижения температуры наблюдаются уменьшение в значениях  $\mu_{\text{эфф}}$ , которые в области низких температур выходят на плато  $\mu_{\text{эфф}} \approx 1.8\text{--}1.9 \mu_B$ , что обусловлено спином иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Эти значения близки к теоретической величине  $1.73 \mu_B$  ( $S = 1/2$ ). Такое поведение зависимостей  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  указывает на наличие в комплексах очень сильных антиферромагнитных

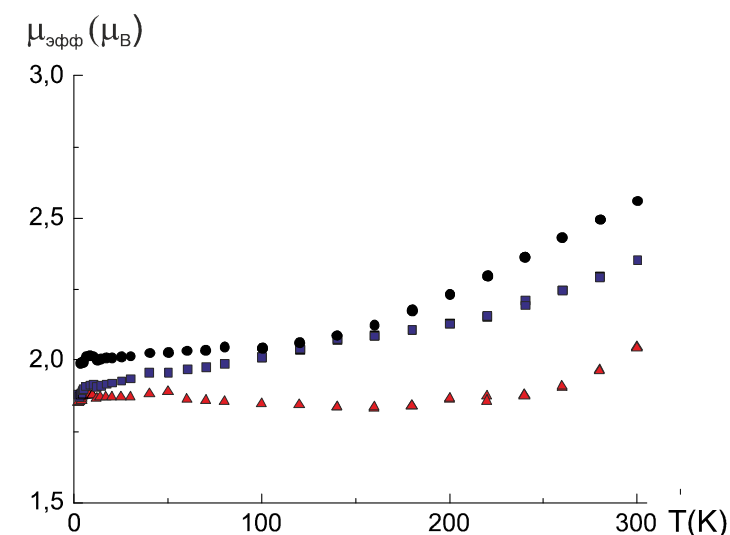


Рис. 19. Температурные зависимости для комплексов  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\mathbf{16з})_2]$  (▲),  $[\{\text{Cu}(\text{hfac})_2\}_3(\mathbf{16ж})_2]_\infty$  (■) и  $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_2\mathbf{16г}]$  (●)

взаимодействий ( $|J/k| > 500$  K) в обменных кластерах  $O \div N-C \equiv N^+-O^- \rightarrow Cu^{2+}$ , которые обусловлены прямым перекрытием магнитных орбиталей иона  $Cu^{2+}$  и  $O \div N$ -группы (расстояния  $Cu-O_{NO}$  составляют 1.95-2.06 Å).

Совершенно иной характер зависимости  $\mu_{эфф}(T)$  наблюдается для  $[Cu(hfac)_2\mathbf{16ж}]$  (Рис. 20). При понижении температуры значения  $\mu_{эфф}$  возрастают от 2.62  $\mu_B$  при 300 K до 2.95  $\mu_B$  при 10 K, что отражает преобладание ферромагнитных обменных взаимодействий. Последующее понижение  $\mu_{эфф}$  при температурах ниже 12 K является следствием межмолекулярных взаимодействий антиферромагнитного характера.

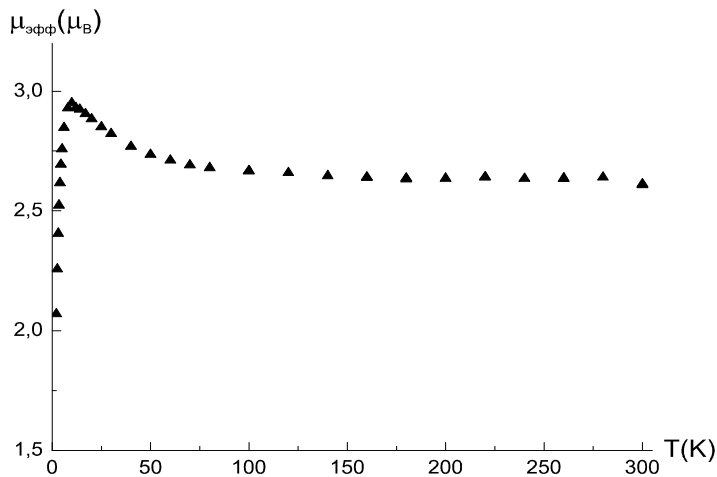


Рис. 20. Температурная зависимость  $\mu_{эфф}$  для комплекса  $[Cu(hfac)_2\mathbf{16ж}]$

Таким образом, показано, что синтезированные парамагнитные лиганды **16г,ж,з,и** способны инициировать сборку разнообразных по геометрии и стехиометрическому составу гетероспиновых кластеров, в которых азинилнитроксиды выполняют роль эффективных каналов для передачи обменных взаимодействий ферро- и антиферромагнитного характера между неспаренными электронами парамагнитных центров.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые предложен удобный метод синтеза гетероароматических производных ферроцена, основанный на прямом, не требующем металлокомплексного катализа C–C сочетании ферроцениллития с азин-*N*-оксидами. Данный приём позволяет получать гетарилферроцены двух типов: производные, содержащие в своей структуре *N*-оксидный фрагмент, а также их дезоксигенированные аналоги. Показано, что строение продуктов  $S_N^H$ -реакции определяется не только структурой исходных гетарил-*N*-оксидов, но и типом ароматизации соответствующих интермедиатов.

2. Реализован стереоселективный синтез планарно хиральных ферроценилсодержащих лигандов, представляющих собой диастереомерно чистые  $\sigma^H$ -аддукты литийоксазолинилферроцена с 1,2,4-триазидами. Оптически активные интермедиаты были превращены в соответствующие  $S_N^H$ -продукты – потенциальные каталитические реагенты асимметрического синтеза.

3. Впервые разработан эффективный  $S_N^H$ -метод получения новых гетарилзамещенных производных нитронил- и иминонитроксильных радикалов – спин-меченых лигандов различной архитектуры. Получен недоступный ранее бирадикал, несущий две вицинально расположенные нитроксильные группировки.

4. Обнаружен удобный способ синтеза малодоступного нитронилнитроксил-содержащего енина. На основе спин-меченого енина был получен ряд ранее неизвестных парамагнитных имидазолинов.

5. На основе гетероароматических нитроксильных радикалов осуществлен синтез магнитно-активных Cu(II)-комплексов, различных по структуре и геометрии (молекулярного и цепочно-полимерного строения). Обнаружено, что в структуре синтезированных гетероспиновых кластеров азинилнитроксилы могут выполнять функцию эффективных каналов, через которые передается обменное взаимодействие между парамагнитными центрами.

6. Для функционально замещенных нитроксидов и гетероспиновых металлокомплексов на их основе были проведены магнитные измерения. Обнаружено, что в полученных гетероспиновых кластерах реализуются как анти-, так и ферромагнитные обменные взаимодействия между неспаренными электронами парамагнитных центров.

**Основные результаты исследований изложены в следующих работах:**

1. Утепова И.А., Лахина А.Е., Вараксин М.В., Ковалев И.С., Русинов В.Л., Слепухин П.А., Кодесс М.И., Чупахин О.Н. Стабильные  $\sigma^H$ -аддукты в реакциях ферроцениллития с азинами // Изв. АН, Сер. хим. – 2008. – № 10. – С. 2116-2120.
2. Chupakhin O.N., Varaksin M.V., Utepova I.A., Rusinov V.L.  $S_N^H$  Reactions of ferrocenyl-lithium and azine *N*-oxides // ARKIVOC. – 2009. – VI. – P. 208-220.
3. Chupakhin O.N., Utepova I.A., Varaksin M.V., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Stass D.V., Ovcharenko V.I.  $S_N^H$  Approach in the synthesis of nitronyl nitroxides // J. Org. Chem. – 2009. – V. 74, № 7. – P. 2870–2872.
4. Вараксин М.В., Утепова И.А., Чупахин О.Н., Даванков В.А., Ильин М.М., Ильин М.М. (мл.), Русинов В.Л., Слепухин П.А. Новые планарно хиральные гетероциклические ферроцены // Изв. АН, Сер. хим. – 2009. – № 6. – С. 1126-1132.
5. Вараксин М.В., Утепова И.А., Ковалев И.С., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. Оксазолинилферроцены, обладающие центральноатомной и планарной хиральностью // IX Молодежная научная школа-конференция по органической химии: Тез. докл. – Москва, 2006. – С. 97.

6. Утепова И.А., Вараксин М.В., Лахина А.Е., Ковалев И.С., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. Стабильные  $\sigma^H$ -аддукты в реакциях ферроцениллития с азинами // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. – Москва, 2007. – С. 2683.
7. Chupakhin O.N., Varaksin M.V., Uteпова I.A., Rusinov V.L. Stable  $\sigma^H$ -adducts in reactions of lithioferrocene and azines // XXIII European colloquium on heterocyclic chemistry: Abstract. – Antwerpen, Belgium, 2008. – P. 227.
8. Чупахин О.Н., Овчаренко В.И., Утепова И.А., Вараксин М.В., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Русинов В.Л.  $S_N^H$  Реакции в синтезе стабильных нитроксильных радикалов // IV International conference «High-spin molecules and molecular magnets»: Abstract. – Ekaterinburg, 2008. – P. 82.
9. Вараксин М.В., Утепова И.А., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. N-оксиды азинов в  $S_N^H$  реакции с ферроцениллитием // XI Молодежная научная школа-конференция по органической химии: Тез. докл. – Екатеринбург, 2008. – С. 370.
10. Chupakhin O.N., Varaksin M.V., Uteпова I.A., Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. The synthesis of new stable nitronyl nitroxide radicals by  $S_N^H$  reaction // XVI European symposium on organic chemistry: Abstract. – Prague, Czech Republic, 2009. – P. 284.
11. Вараксин М.В., Утепова И.А., Чупахин О.Н., Третьяков Е.В., Овчаренко В.И. Возможности  $S_N^H$  методологии в синтезе гетарилзамещенных нитронил- и иминонитроксидов // VI Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров: Тез. докл. – Казань, 2009. – С. 154.
12. Вараксин М.В., Утепова И.А., Чупахин О.Н., Третьяков Е.В., Овчаренко В.И. Подход «от сложного к простому» в синтезе нитронилнитроксильных радикалов // International symposium on advanced science in organic chemistry: Тез. докл. – Ялта, 2010. – С-39.
13. Chupakhin O.N., Varaksin M.V., Uteпова I.A., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Tolstikov S.E., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I. Synthesis and reactions of enyn substituted nitronyl nitroxide // V International conference «High-spin molecules and molecular magnets»: Abstract. – N. Novgorod, 2010. – O-33.
14. Tretyakov E., Tolstikov S., Fokin S., Romanenko G., Bogomyakov A., Uteпова I., Varaksin M., Chupakhin O., Ovcharenko V. Molecular design of nitroxide ligands favorable for creation of heterospin complexes able to spin transition phenomenon // IV Russian-Japanese workshop on open shell compounds and molecular spin devices: Abstract. – N. Novgorod, 2010. – J-19.